

SILAR Yöntemi ile Hazırlanan ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Yüzey ve Optik Özelliklerine Nikel Katkısının Etkisinin İncelenmesi

İlker Kara¹, Ammar Hamdan Dheyabi¹, Ahmet Furkan Kayış², Özcan Yalçınkaya²

Abjar İbrahim Rashid Hafed²

¹Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 18100, Çankırı, Türkiye

²Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye

Öne Çıkanlar

- Ni Katkılı ZnO yarıiletken bir malzemedir.
- Ni katkısının etkileri incelenmiştir.
- SILAR yöntemi ile örnekler başarılı olarak büyütülmüştür.

Makale Bilgileri

Geliş: 03/03/2024
Kabul: 11/06/2024

Anahtar Kelimeler

The SILAR method,
Semiconductor,
Ni-doped ZnO

Öz

Bu çalışmada, SILAR yöntemi kullanılarak hazırlanan saf FTO/ZnO ve nikel (Ni) katkılı, 1% Ni FTO/ZnO, 2% Ni FTO/ZnO ve 3% Ni FTO/ZnO ince filmlerin yapısal, yüzey ve optik özelliklerine nikelin katkısının etkisi incelenmiştir. Üretilen filmlerin yapısal analizleri X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve nikel katkılı FTO/ZnO ince filmlerin kristal yapılarında ve yüzey morfolojilerinde önemli değişiklikler tespit edilmiştir. Ayrıca, optik özellikler UV-Vis spektroskopisi kullanılarak incelenmiş ve nikelin filmlerin optik özelliklerine etkisi ayrıntılı bir şekilde değerlendirilmiştir. ZnO ince filmlerdeki nikel dopant seviyeleri %1 ile %3 arasında değiştirilmiştir. SEM-EDS analizleri, üretilen ZnO ince filmlerin küme benzeri yapılar oluşturduğunu göstermiştir. Bu yapıların, nikel içeriğine bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Üretilen örnekler arasında en homojen yüzey dağılımının %3 Ni-FTO/ZnO örneğinde olduğu gözlemlenmiştir. XRD analizleri, örneklerin baskın kırınım piklerini SnO₂ (FTO-taban) olarak tanımlamış ve çoğunlukla (101), (202) ve (211) düzlemleri boyunca yönlendirilmiş bir tetragonal kristal yapının olduğunu ortaya koymuştur. Ni-katkı konsantrasyonu arttıkça, filmlerde pik yoğunluklarında artışlar ve yarı-pik genişliklerinde azalmalar gözlemlenmiş, bu da üretilen örneklerin güneş hücresi teknolojilerinde, yarı iletken tabanlı gaz sensörlerinde ve benzer alanlarda potansiyel kullanımını vurgulamaktadır.

Enhancing the Properties of ZnO Thin Films Through Nickel Doping Via the SILAR Method

Highlights

- *Ni-Doped ZnO is a semiconductor material.
- *The effects of Ni contribution have been studied.
- *Prefixes have been successfully enlarged with the SILAR method.

Article Info

Received: 03/03/2024
Accepted: 11/06/2024

Keywords

The SILAR method,
Semiconductor,
Ni-doped ZnO.

Abstract

In this study, the effect of nickel (Ni) doping on the structural, surface, and optical properties of pure FTO/ZnO and nickel-doped thin films, including 1% Ni FTO/ZnO, 2% Ni FTO/ZnO, and 3% Ni FTO/ZnO, prepared using the SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) method, was investigated. The structural analyses of the produced films were conducted using techniques such as X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), revealing significant changes in the crystal structures and surface morphologies of nickel-doped FTO/ZnO thin films. Additionally, optical properties were examined using UV-Vis spectroscopy, and the effect of nickel on the optical properties of the films was thoroughly evaluated. The nickel dopant levels in the ZnO thin films were varied between 1% and 3%. SEM-EDS analyses showed that the produced ZnO thin films formed cluster-like structures, which were observed to vary depending on the nickel content. Among the produced samples, the most homogeneous surface distribution was observed in the 3% Ni-FTO/ZnO sample. XRD analyses identified the dominant diffraction peaks of the samples as SnO₂ (FTO-base) and revealed a predominantly tetragonal crystal structure oriented along the (101), (202), and (211) planes. As the Ni-dopant concentration increased, increases in peak intensities and decreases in peak widths were observed in the films, highlighting the potential use of the produced samples in solar cell technologies, semiconductor-based gas sensors, and similar fields.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İlker Kara, karaikab@gmail.com



1. GİRİŞ

Çinko oksit (ZnO) ince filmleri, nanoteknolojinin sağladığı fırsatlar sayesinde geniş bir uygulama yelpazesine sahip önemli bir nanomateryal olarak ortaya çıkmaktadır [1]. ZnO'nun nanoteknolojideki önemi onun çeşitli özelliklerine bağlanmaktadır. İlk olarak ZnO, geniş enerji bant aralığına sahip bir yarı iletken malzeme olarak hizmet etmekte ve çeşitli cihaz ve sensörlerin geliştirilmesinde önemli bir avantaj sunmaktadır [2]. Ayrıca ZnO'nun yüksek elektron hareketliliği ve termal kararlılığı, onu ışık yayan diyotlar (LED'ler) ve fotovoltaik cihazlar gibi elektronik uygulamalarda etkili kılmaktadır [3]. ZnO ince filmler, nanoteknolojide öne çıkan bir malzeme olarak, alanda çok sayıda uygulama için çeşitli yöntemlerle hazırlanabilme konusunda ümit vaat etmektedir [4]. Özellikle atom katmanlarında üretilen ZnO ince filmleri nano yapı oluşumu ve bunların elektronik, optik ve manyetik özelliklerinin anlaşılması açısından büyük önem taşımaktadır [5].

Ancak ZnO ince filmlerin fiziksel özellikleri; tane boyutuna, yüzey kalitesine, hazırlama koşulları ve üretim süreçleri gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Özellikle üretim yöntemi, film biriktirme için kullanılan alttaş ve katkılama süreci, ince filmlerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Literatürde ZnO ince filmlerin üretimi için silikon, kuvars, safir, FTO ve ITO gibi substratların kullanımı araştırılmıştır [6-8]. Ayrıca, Ga, Ti, Al, Si, Sn ve Cu gibi metal katkı maddelerinin ZnO ince filmlerine katkılanması son zamanlarda geliştirilmiş optik özelliklere ve yüksek iletkenlik seviyelerine sahip malzemeler üretmiştir [9]. ZnO ince film üretmek için SILAR yöntemi, sol-jel işlemi, kimyasal buhar biriktirme (CVD), radyo frekansı magnetron püskürtme, termal buharlaştırma, ultrasonik sprey biriktirme ve aşamalı iyonik katman adsorpsiyon reaksiyon yöntemi dâhil olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılmıştır [5].

Bu çalışmada, tabaka büyüme kontrollü, düşük maliyeti ve uygulama kolaylığı avantajlarından dolayı ince film üretimi için SILAR yöntemi seçilmiştir. Üretilen ince filmlerin yapısal, optik ve morfolojik karakterizasyonu, UV-Vis spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu ile birlikte enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDX) teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi [9]. Katkısız FTO/ZnO ince filmleri ve %1, %2 ve %3 oranında Ni katkılı FTO/ZnO filmleri SILAR yöntemi kullanılarak sentezlendi. Elde edilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri, UV-Vis spektroskopisi, XRD ve SEM/EDS teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada, üretilen ince filmlerin yasak bant aralığının 3,12 ile 3,21 eV arasında değiştiğini göstermiştir. Ayrıca değişen katkı oranlarıyla optik özelliklerde ve morfolojilerde değişiklikler gözlenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

İnce filmler çeşitli yöntemlerle büyütülebilmektedir. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) veya Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) gibi yöntemler, farklı kristal yapılarının oluşturulmasında ve film kalitesinin iyileştirilmesinde etkili olabilmektedir [2]. PVD yönteminde doğrudan bir malzeme kaynağından gelen buhar fazındaki atomları bir altkatmana taşımaktadır [3]. Bu durum, yüksek saflıkta ve düzgün bir şekilde biriktirilmiş filmlerin elde edilmesini sağlamaktadır. CVD yöntemi ise, gaz halindeki kimyasal reaktiflerin alttaş yüzeyine taşınması ve reaksiyon sonucu bir ince filmin biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. CVD yöntemi geniş bir malzeme yelpazesinde, özellikle karmaşık yapıların büyütülmesinde ve atomik kontrol gerektiren ince filmlerin üretiminde tercih edilmektedir [5]. SILAR yöntemi ise ince film büyüme sürecinde çeşitli avantajlar sunabilirken, diğer büyüme yöntemleri de benzersiz özelliklere sahip olabilmektedir. SILAR yöntemi, düşük sıcaklıklarda ve atmosferik koşullarda çalışma yeteneği ile maliyet etkin ve kolay uygulanabilir olması açısından avantajlıdır. Bu nedenle, ZnO ince filmlerin büyüme sürecinde üretilen film kalitesi üzerindeki etkili ve daldırma sayısı ile yüzey kalınlığı kontrol edilebilmesi de bu yöntemin tercih edilmesinde etkili olmaktadır.

Ardışık İyonik Katman Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR) yöntemi, ince film üretimi için elverişli bir yöntemdir [10]. Nanomateryel üretiminde kullanılan güneş pilleri, sensörler ve optoelektronik cihazlar da dâhil olmak üzere bilimsel araştırmalarda ve çeşitli disiplinlerde yaygın olarak kullanılan SILAR yöntemi ince film büyümesini hassas bir şekilde kontrol etmek ve basit ve ucuz bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada, katkısız FTO/ZnO ince filmlerin yanı sıra %1, %2 ve %3 oranında Ni katkılı FTO/ZnO filmlerin üretimi için SILAR yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, istenen ince film özelliklerini elde etmede daha önceki çalışmalarda kanıtlanmış etkinliği ve uygunluğu nedeniyle seçilmiştir.

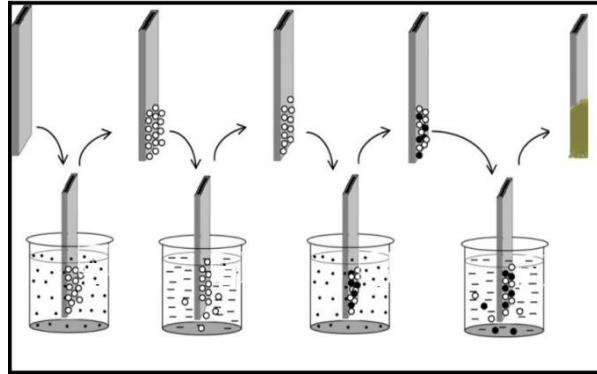
2.1. Materyal

2.1.1. Alttaş malzemesinin hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan substrat malzemeleri, ince film büyütme için en uygun koşulları sağlamak amacıyla titizlikle hazırlandı. 25 mm x 25 mm ölçülerinde ve 2 mm kalınlığında TEC8 modeli FTO kaplı cam altlıklar kullanıldı. Biriktirmeden önce, FTO kaplı camlar her türlü kirletici maddeyi ortadan kaldırmak için kapsamlı bir temizleme işleminden geçirildi. Başlangıçta, yüzeydeki yabancı maddeleri gidermek için substratlar sabunlu suyla durulandı. Daha sonra yüzey temizliğini daha da arttırmak için ultrasonik temizleyici ve aseton kullanılarak on dakika süreyle temizlendi. Bunu takiben substratlar, 1:1 etanol-su solüsyonunda on dakika daha ultrasonik yıkamaya tabi tutuldu. Bu titiz hazırlık, daha sonraki ince film biriktirme işlemleri için bozulmamış bir yüzey sağladı.

2.1.2. İnce film üretim süreci

ZnO ince filmlerinin FTO substratı üzerinde büyütülmesi ($[Zn(NH_3)_4]^{2+}$) Çinko-amonyak kompleksi kullanılarak gerçekleştirildi. Çinko-amonyak çözeltisi kompleksini hazırlamak için 1:10 molar oranında $[Zn:NH_3=1:10]$ 0,1 M $ZnCl_2$ (pH değeri yaklaşık 5,5 olan) ve %25-28 NH_3 çözeltilerinden oluşan bir karışım hazırlandı (Şekil 1).



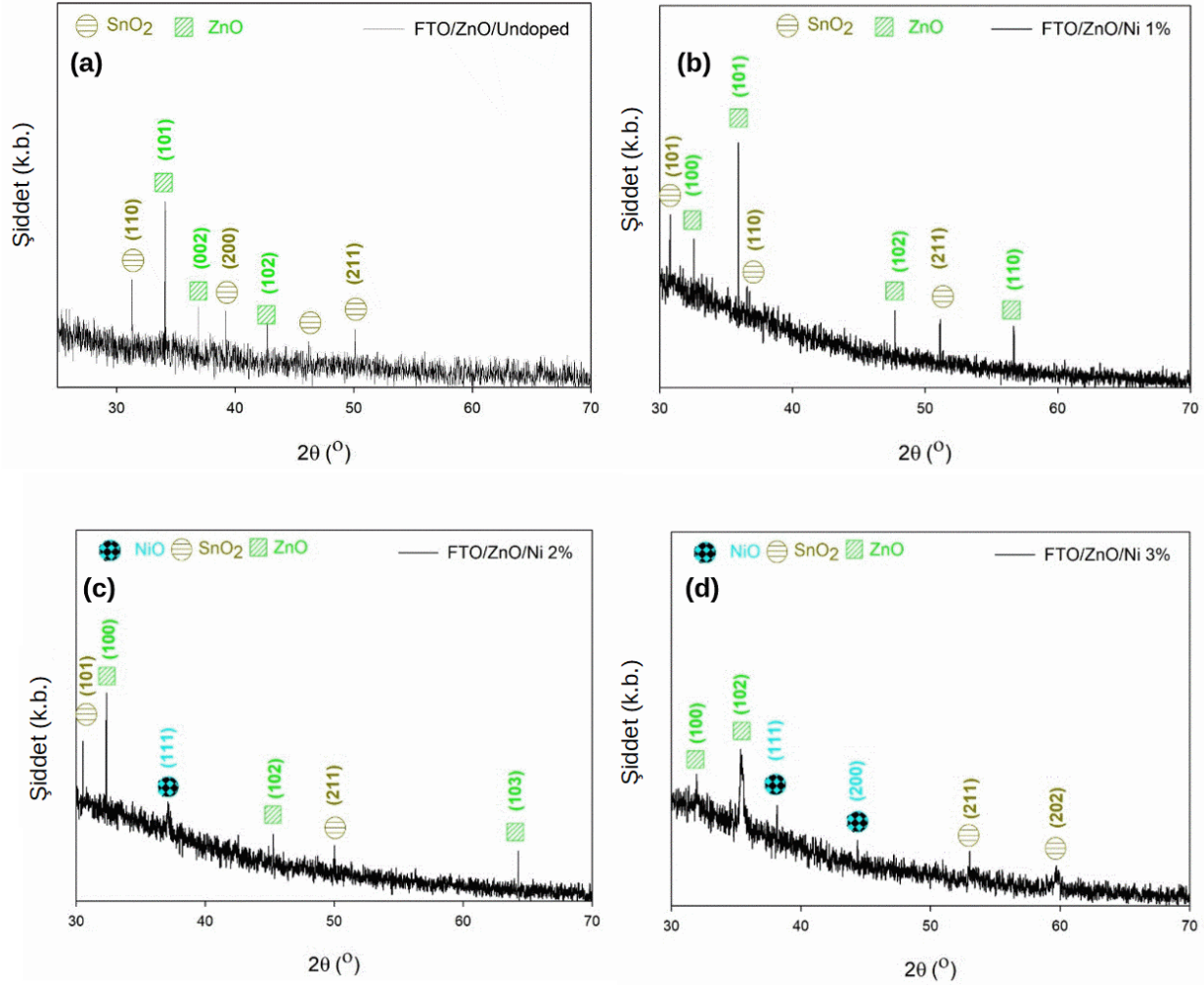
Şekil 1. SILAR ince film büyütme yönteminin şematik gösterimi [9]

Denklemler (1), (2), (3) ve (4), Ni katkılı ince filmlerin büyüme aşamasında meydana gelen kimyasal reaksiyonları göstermektedir.



3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada, SILAR yöntemi kullanılarak hazırlanan ve farklı oranlarda Ni katkılanan ZnO ince filmlerin yapısal, yüzey ve optik özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Katkılama oranlarının artırılması, filmlerin kristal yapılarında, morfolojilerinde ve optik özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmuştur. Şekil 2, ZnO/FTO numuneleri ve bunların Ni katkılı muadilleri (ZnO/FTO/Ni %1, ZnO/FTO/Ni %2 ve ZnO/FTO/Ni %3) üzerinde gerçekleştirilen XRD analizlerini göstermektedir.



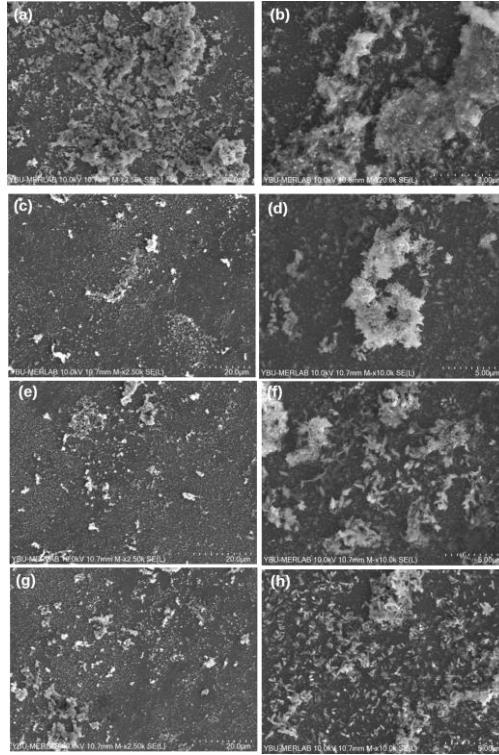
Şekil 2. İnce filmlerin XRD analizleri (a) FTO/ZnO, (b) FTO/ZnO/Ni %1, (c) FTO/ZnO/Ni %2, (d) FTO/ZnO/Ni %3

XRD analizleri, Ni katkılı ZnO ince filmlerin kristal yapılarında önemli değişiklikler göstermiştir. Ni katkısının artmasıyla, filmlerin kristalite boyutlarında bir artış gözlenmiştir. Bu durum, Ni iyonlarının ZnO kristal yapısına entegrasyonu ve kristal yapıdaki bozulmaların azalmasıyla ilişkilendirilmiştir. Yapısal analiz sonuçları, Ni katkısının ZnO ince filmlerin kristal kalitesini iyileştirdiğini göstermektedir. Benzer bir çalışmada Jellal (2023), SILAR tekniğiyle büyütülmüş katkısız ve farklı oranda Ni katkılı ZnO numuneleri büyütmüşlerdir [11]. XRD sonuçlarında incelendiğinde katkılama oranına bağlı olarak film kristal yapıları değişiklik göstermiştir. Katkı oranı artmasıyla birlikte Ni pikleri büyümüş olduğunu gözlenmiştir.

Şekil 2 (a) FTO/ZnO numunesinin XRD spektrumu, ZnO'nun karakteristik piklerini ve altta yatan FTO substratının piklerini gösterir. ZnO'nun (100), (002) ve (101) yönlenmeleri, hegzagonal wurzit yapıyı işaret ederken, SnO₂'nin (110), (101), (200) ve (211) yönlenmeleri, FTO'nun tetragonal rutile fazına işaret eder.

Bu pikler, filmin iyi kristalize olmuş yapısını ve yüksek saflığı göstermektedir. Şekil 2 (b) FTO/ZnO/Ni %1 numunesinin XRD spektrumu, ZnO ve FTO fazlarının korunduğunu göstermektedir, ancak bazı piklerde hafif bir yoğunluk azalması ve pik genişliklerinde bir artış gözlemlenmektedir. Bu değişiklikler, Ni katkısının kristal yapı üzerindeki küçük etkisini gösterebilir. Şekil 2 (c) FTO/ZnO/Ni %2 numunesinin XRD spektrumu, ZnO ve FTO piklerinin yanı sıra, NiO'nun (111) yönelmesini gösteren yeni bir pik gösterir. Bu, Ni'nin artan konsantrasyonunun ZnO matrisine dâhil edildiğini ve ayrı bir NiO fazının varlığını göstermektedir. Şekil 3 (d) FTO/ZnO/Ni %3 numunesinin XRD spektrumu, NiO piklerinin daha belirgin hale geldiğini ve ZnO piklerindeki yoğunlukta azalma ile pik genişliklerinde artışın devam ettiğini göstermektedir. Bu, yüksek oranda Ni katkısının, ZnO kristal yapısını daha da değiştirdiğini ve NiO'nun varlığının arttığını göstermektedir.

Üretilen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3'te sunulmaktadır. SEM analizleri, Ni katkılı ZnO ince filmlerin yüzey morfolojilerinde önemli değişiklikler olduğunu ortaya çıkarmıştır. Katkısız ZnO ince filmler büyük ve düzensiz yüzey kümeleri sergilerken, Ni katkılı filmler daha pürüzsüz ve homojen bir yüzey yapısı sergiledi. Bu, Ni katkılı ince filmlerin yüzey morfolojisini önemli ölçüde arttırdığını gösterir. Ayrıca optik uygulamalar için önemli olan Ni-katkılamının artmasıyla yüzey pürüzlülüğünde azalma gözlenmiştir.

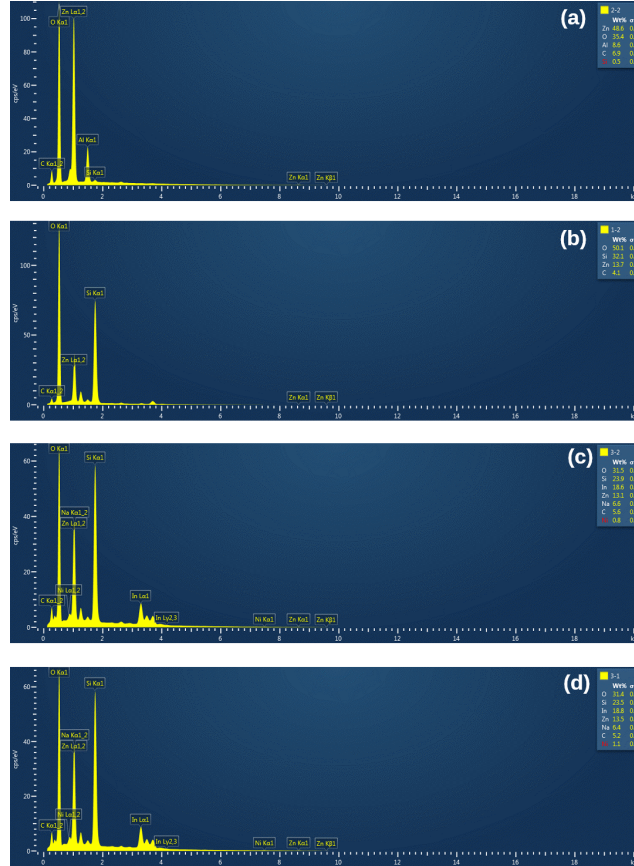


Şekil 3. İnce filmlerin SEM analizleri (a) FTO/ZnO, (b) FTO/ZnO/Ni %1, (c) FTO/ZnO/Ni %2, (d) FTO/ZnO/Ni %3

Şekil 3 (a) FTO/ZnO numunesinin SEM görüntüsünde, yüzeyin büyük ve düzensiz kümelerle kaplı olduğu gözlemlenmektedir. Bu, katkısız ZnO filminin yüzey morfolojisinde heterojen bir dağılımın olduğunu işaret eder. Bu tür yapılar, genellikle yüksek yüzey pürüzlülüğüne ve düşük yüzey düzgünlüğüne sahip olabilir, bu da bazı optik ve elektronik uygulamalar açısından dezavantajlı olabilir. Şekil 3 (b) FTO/ZnO/Ni %1 numunesinin SEM görüntüsünde, Ni katkısının eklenmesiyle yüzeyde daha az ve daha küçük kümelerin olduğu görülmektedir. Bu, nikel iyonlarının ZnO matrisine entegre edilmesinin yüzey morfolojisini iyileştirdiğini ve daha düzgün bir yüzey yapısı oluşturduğunu gösterir. Şekil 3 (c) ve (d) numuneleri, yani FTO/ZnO/Ni %2 ve FTO/ZnO/Ni %3, sırasıyla, yüzeydeki küme boyutunun daha da küçüldüğünü ve daha homojen bir dağılıma ulaştığını göstermektedir. Bu da, Ni katkı oranının artmasıyla yüzey morfolojisindeki iyileşmenin devam ettiğini göstermektedir. Özellikle, (d) numunesindeki homojen dağılım, yük taşıyıcıların daha verimli hareketine ve potansiyel olarak daha yüksek elektronik ve optik performansa katkıda bulunabilir. Şekil 3 (e), (f), (g) ve (h) görüntüleri, daha yüksek büyütme oranlarında çekilmiştir ve

yüzeydeki detaylı yapının daha iyi anlaşılmasını sağlar. Bu görüntülerde, Ni katkısının, ZnO filmlerinin kristal yapısına ve yüzey düzgünlüğüne etkileri daha net bir şekilde incelenebilir. Özellikle, Ni katkı oranının yüzeydeki kümelenme eğilimini ve parçacık boyutunu nasıl etkilediği bu görüntülerle belirlenebilir. Benzer eğilimler Sales ve arkadaşları (2020) yılında yapmış olduğu çalışmada elde etmişlerdir [12]. Ni katkı oranı artmasıyla birlikte yüzeyde biriken yapıların belirginliğinin arttığını gözlemlemiştir.

Ni katkılı ZnO ince filmlerin yüzey morfolojisindeki değişimleri anlamada önemlidir ve bu değişimlerin elektronik, optik ve fotokatalitik uygulamalarda malzemelerin performansına nasıl etki edebileceği hakkında fikir vermektedir. Özellikle, yüzey morfolojisindeki bu iyileşmeler, fotokatalitik reaksiyonlar için gerekli olan aktif yüzey alanını artırabilir ve elektronik cihazlarda yük taşıyıcı hareketliliğini iyileştirebilir.

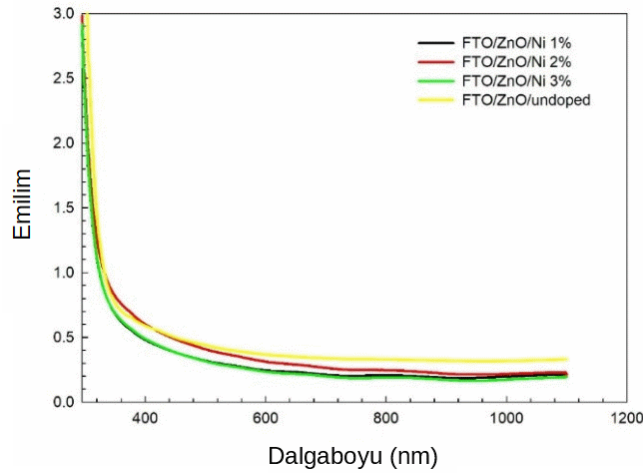


Şekil 4. İnce filmlerin EDX analizi (a) FTO/ZnO, (b) FTO/ZnO/Ni %1, (c) FTO/ZnO/Ni %2, (d) FTO/ZnO/Ni %3

EDX sonuçları, Ni konsantrasyonu arttıkça ZnO ince filmlerin kimyasal bileşiminde önemli değişiklikler olduğunu göstermektedir (Şekil 4). In ve Na gibi istenmeyen elementlerin varlığı, üretim sürecinin optimizasyonu ve potansiyel kirlenme kaynaklarının ele alınması ihtiyacını ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar uygulamalarda ince filmlerin performansını etkileyebilecek mikroyapısal değişikliklerin ve safsızlıkların anlaşılmasında kritik öneme sahiptir. Şekil 4 (a) FTO/ZnO numunesinin EDX spektrumu, çinko (Zn), oksijen (O), silikon (Si), karbon (C) ve alüminyum (Al) piklerini göstermektedir. Zn ve O pikleri, ZnO filminin ana bileşenleridir, Si pikleri ise muhtemelen alttaş malzemesinden kaynaklanmaktadır. C ve Al pikleri çevre kirliliğinden veya kullanılan kimyasallardan kaynaklanabilir. Şekil 4 (b) FTO/ZnO/Ni %1 numunesinin EDX spektrumu, Ni katkısının eklenmesiyle birlikte, Zn ve O piklerinin yanı sıra Ni katkısının varlığını gösteren ek bir pik göstermektedir. Ni piklerinin varlığı, Ni iyonlarının ZnO matrisine başarıyla dâhil edildiğini gösterir. Bu numunedeki Si ve C pikleri de gözlemlenmekte, bu durum devam eden substrat etkisini ve çevresel faktörleri gösteriyor.

Şekil 4 (c) ve (d) FTO/ZnO/Ni %2 ve FTO/ZnO/Ni %3 numunelerinin EDX spektrumları, Ni katkı içeriğinin arttıkça Ni piklerinin yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Bu, daha yüksek Ni katkı oranlarının filmlerin elementel bileşimine etkisini doğrulamaktadır. Ancak (c) ve (d) örneklerinde indiyum (In) ve sodyum (Na) gibi beklenmedik elementlerin pikleri de belirgindir. Na'nın varlığı tipik olarak kullanılan kimyasallara veya işlem sırasındaki kontaminasyona atfedilirken, In piklerinin varlığı numunelerin hazırlanması veya işlenmesi sırasında beklenmedik kirlilikler olduğunu göstermektedir.

Şekil 5, katkısız ZnO/FTO numunesi ve (ZnO/FTO/Ni %1, ZnO/FTO/Ni %2 ve ZnO/FTO/Ni %3) numuneleri için oda sıcaklığı absorpsiyon ölçümlerinden elde edilen absorpsiyon spektrumlarını sunmaktadır.



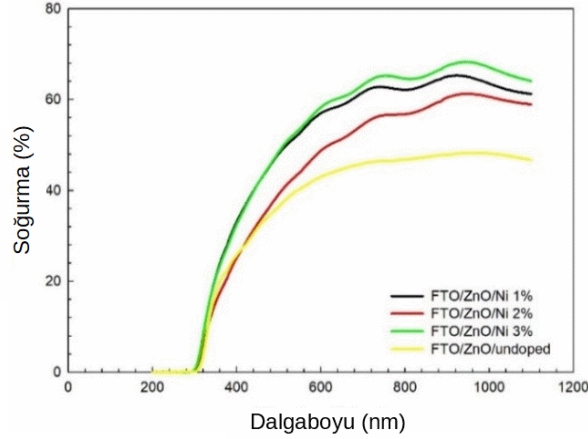
Şekil 5. FTO/ZnO, FTO/ZnO/Ni %1, FTO/ZnO/Ni %2, FTO/ZnO/Ni %3 ince filmlerin kullanılarak $(ahv)^2$ ($eVcm^{-1}$)² enerjiye bağlı olarak optik emilim ölçümleri grafikleri

UV-Vis spektroskopisi analizleri, Ni katkılı ZnO ince filmlerin optik özelliklerinde önemli değişiklikler olduğunu ortaya çıkardı. Ni katkılmasının artmasıyla birlikte üretilen ince filmlerin yasak bant aralığı azalmış ve görünür ışık bölgesindeki absorpsiyon artmıştır. Bu durum Ni katkılı ZnO ince filmlerin fotokatalitik uygulamalar ve güneş pilleri gibi görünür ışıkla çalışan cihazlar için daha uygun hale geldiğini göstermektedir.

Spektrumda, tüm numuneler için görülebilen keskin bir soğurma kenarı, malzemenin yasak bant aralığı enerjisine karşılık gelir ve UV ışığının ZnO tarafından güçlü bir şekilde emildiğini göstermektedir. FTO/ZnO numune, yüksek bir yasak bant aralığı enerjisine işaret eden yüksek bir emilim başlangıcı sergilemektedir. Bu durum, ZnO'nun UV bölgesindeki yüksek fotokatalitik aktivitesini destekler ancak görünür ışıkta düşük emilim olduğunu göstermektedir. FTO/ZnO/Ni %1, FTO/ZnO/Ni %2 ve FTO/ZnO/Ni %3 numunelerinin absorpsiyon eğrileri, yasak bant aralığında bir azalma ve görünür ışık bölgesinde absorpsiyonun arttığını göstermektedir. Bu, Ni katkılmasının ZnO'nun elektronik yapısını değiştirdiğini ve görünür ışık emilimini arttırdığını gösterir ki bu durumda da malzemenin fotokatalitik uygulamalarda ve güneş pillerinde potansiyel kullanımlarını genişletebileceğini göstermektedir.

FTO/ZnO/Ni %3 numunesinin spektrumu, Ni katkı seviyesinin arttıkça emilim kenarının kırmızıya (daha yüksek dalga boylarına) kaydığını ve bu numunede görünür ışık emiliminin en yüksek olduğunu gösterir. Kırmızı kayma, band aralığının azaldığını ve malzemenin fotokatalitik reaksiyonlar için gerekli olan daha düşük enerji fotonlarını absorbe edebileceğini gösterir.

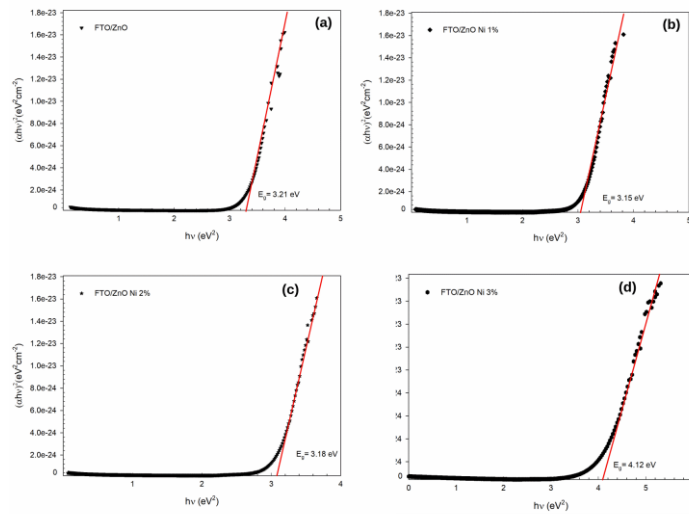
Bu sonuçlar, Ni katkısının ZnO ince filmlerin optik özelliklerini önemli ölçüde etkileyebileceğini ve bu değişikliklerin, malzemelerin çeşitli uygulamalardaki performansını iyileştirebileceğini göstermektedir. Özellikle, Ni katkılı ZnO filmleri, görünür ışık altında etkili fotokatalizörler veya enerji toplayıcılar olarak daha uygun hale gelebilmektedir.



Şekil 6. (a) FTO/ZnO, (b) FTO/ZnO/Ni %1, (c) FTO/ZnO/Ni %2, (d) FTO/ZnO/Ni %3 ince filmlerin $(ah\nu)^2$ ($eVcm^{-1}$)² enerjiye bağlı olarak optik geçişlik grafikleri

FTO/ZnO/katkısız numunenin spektrumu, UV ve görünür bölge arasında yüksek bir iletimin yüzdesi gösterir, bu da filmin yüksek derecede şeffaf olduğunu gösterir. Spektrumun UV bölgesindeki keskin düşüşü, ZnO'nun yüksek UV absorpsiyonunu ve dolayısıyla yüksek band aralığını göstermektedir. FTO/ZnO/Ni %1 numunesi, katkısız numuneyle karşılaştırıldığında biraz daha düşük iletim gösterir. Bu, Ni katkısının üretilen ince filmin optik yoğunluğunu bir dereceye kadar arttırdığını gösterir. Görünür bölgedeki iletimde hafif bir azalma, filmin ışığı biraz daha fazla absorbe gösterir bu da Ni katkısının band aralığını azaltarak malzemenin elektronik yapısını etkilediğini gösterir. FTO/ZnO/Ni %2 ve FTO/ZnO/Ni %3 numuneleri, görünür ışık bölgesinde iletimde daha fazla azalma olduğunu göstermektedir. Bu, Ni konsantrasyonu arttıkça band aralığının daha da azaldığını ve malzemenin görünür spektrumda daha fazla ışık absorbe etmesine izin verdiğini göstermektedir. Bu özellikler, üretilen malzemelerin güneş pilleri gibi ışığa duyarlı uygulamalarda kullanımını geliştirebilir.

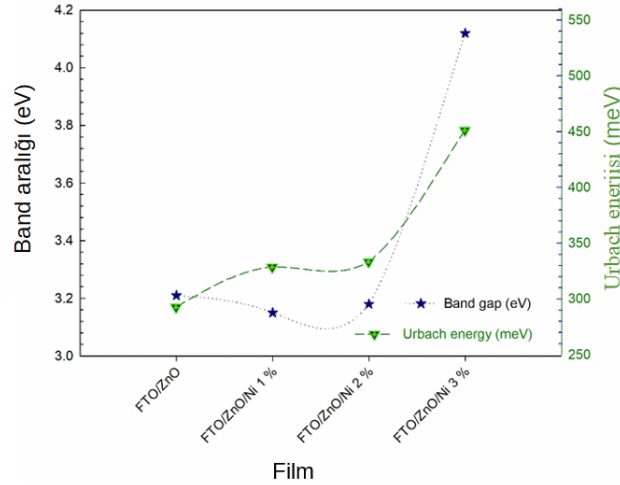
Genel olarak bu iletim spektrumları, Ni konsantrasyonu arttıkça FTO/ZnO ince filmlerin optik özelliklerinin değiştiğini göstermektedir bu da bu değişikliklerin yarıiletken uygulamalarındaki malzemelerin işlevselliğini nasıl etkileyebileceğini göstermektedir (Şekil 7).



Şekil 7. FTO/ZnO, FTO/ZnO/Ni %1, FTO/ZnO/Ni %2, FTO/ZnO/Ni %3 ince filmlerin $(ah\nu)^2$ ($eVcm^{-1}$)² enerjiye bağlı olarak optik emilim ölçümlerinden elde edilen band aralığı grafikleri.

Üretilen ince filmlerin hesaplanan enerji bant aralıkları (E_g), Şekil 6'da enerjinin bir fonksiyonu olarak $(\alpha h\nu)^2$ (eVcm^{-1})² grafiği çizilerek belirlendi. Şekil 7 (a) FTO/ZnO/katkısız numunesi için bant aralığının yaklaşık 3,21 eV olduğu bulunmuştur. Bu değer, ZnO'nun tipik bant aralığı ile tutarlıdır ve UV ışığının güçlü emilimini gösterir. Şekil 6 (b) FTO/ZnO/Ni %1 numunesi için bant aralığı 3,15 eV olarak ölçüldü. Ni katkılamanın eklenmesiyle bant aralığında hafif bir azalma gözlemlendi, bu da malzemenin görünür ışığa doğru genişleyen bir absorpsiyon spektrumuna işaret etmektedir. 2024 yılında Benaicha ve arkadaşları yapmış oldukları benzer çalışmada Ni katkılı ZnO filmlerin yasak bant aralıklarını 3.17 - 3.22 eV bulmuşlardır [13]. Bu sonuçlar çalışmamızla uyumludur.

Şekil 6 (c) FTO/ZnO/Ni %2 numunesi için bant aralığı 3,18 eV olarak belirlendi. Bu durum, Ni katkı seviyelerinin artmasıyla bant aralığının daha da azalabileceğini düşündürmektedir, ancak bu numune için önemli bir azalma gözlenmemiştir. Şekil 6 (d) FTO/ZnO/Ni 3% numunesi için, bant aralığı önemli ölçüde azalarak 4.12 eV olarak ölçülmüştür. Bu beklenmedik bir sonuçtur çünkü genellikle Ni katkısının artması bant aralığını azaltır. Ancak, bu ölçümdeki artış, muhtemelen Ni katkısının yüksek konsantrasyonunun malzemenin kristal yapısını önemli ölçüde etkilemesi sonucunda oluşmuş olabilir.



Şekil 8. FTO/ZnO, FTO/ZnO/Ni 1 %, FTO/ZnO/Ni 2 %, FTO/ZnO/Ni 3 % ince filmler için bant aralığı ve Urbach enerjisi

Urbach enerjisi açısından değer, FTO/ZnO/Ni %1 ve FTO/ZnO/Ni %2 numunelerinde nispeten sabit kalırken FTO/ZnO/Ni %3 numunesinde önemli ölçüde artmıştır (Şekil 8). Bu durum, Ni katkılamanın artmasıyla birlikte malzemedeki düzensizliklerin ve yapısal kusurların da arttığını göstermektedir. Yüksek Urbach enerjisi, malzeme içindeki düzensizliklerin ve yapısal bozuklukların varlığına işaret eder ve bu durum, optoelektronik cihaz uygulamalarında malzemenin performansını etkileyebilir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, FTO alttaşlar üzerinde SILAR yöntemiyle hazırlanan Ni katkılı ZnO ince filmlerin yapısal, yüzey ve optik özelliklerinin araştırılmasına odaklanmaktadır. Üretilen ince filmlerde Ni katkısı konsantrasyonunun artmasıyla birlikte ince filmlerin kristallığı, yüzey morfolojisi ve optik absorpsiyon kenarı üzerindeki etkileri kapsamlı bir şekilde değerlendirildi. Sonuçlar, katkılanmış filmlerin, yüksek Ni katkı seviyelerinde artan kristallik seviye ve azalan bant aralığı gibi değişiklikler gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, Urbach enerjisinin artışı, ince filmlerde artan düzensizliklerin ve yapısal bozuklukların bir göstergesi olarak ortaya koymuştur. Elde edilen bu bulgular, SILAR yöntemiyle üretilen Ni katkılı ZnO ince filmlerin, özellikle fotovoltaiik cihazlar, gaz sensörleri ve biyolojik sensörler gibi uygulamalarda, performans ve maliyet etkinliklerinin artırılmasında potansiyel rol oynayabileceğini göstermiştir.

Bu çalışmanın sonuçları, SILAR yöntemi kullanılarak hazırlanan ZnO ince filmlere Ni katkılamanın, filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermektedir. XRD analizleri, Ni katkılı ince filmlerin kristal yapısında değişiklikler göstermiş, SEM analizleri yüzey morfolojisinde düzenliliğin arttığını ve EDX spektrumları katkılanmış elementin homojen bir şekilde dağıldığını gördü. Bant aralığı ve Urbach enerjisi ölçümleri, malzemenin elektronik yapısının ve düzensizliklerin Ni katkısı ile nasıl değiştiğini göstermiştir. Özellikle, band aralığının Ni katkısıyla azaldığı ve malzemenin görünür ışık emilim spektrumunun genişlediği gözlemlenmiştir. Ancak, en yüksek Ni katkı konsantrasyonunda bant aralığında beklenmedik bir artış ve Urbach enerjisinde önemli bir artış gözlemlenmiştir.

Çalışmanın sonucunda, Ni katkılı ZnO ince filmlerin, optoelektronik cihazlar ve fotokatalitik uygulamalar için önemli özellikler sunabileceği ve bu malzemelerin daha ileri uygulamalara doğru ilgi çekici bir adım olduğu ortaya çıkmıştır. Ni katkısının üretilen ince filmlerin UV ve görünür ışık emilimini artırmış olup bu durumun güneş hücreleri geliştirilmesinde kullanılabileceği düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Doç. Dr. İlker Kara Danışmanlığında, Ammar Hamdan DHEYAB tarafından hazırlanan “Investigation of The Effect of Doped Nickel on The Structural Surface and Optical Properties of ZNO Thin Films Prepared by the SILAR Method” adlı Yüksek Lisans Tezinden üretilmiştir.

YAZAR KATKI ORANLARI

İlker KARA: Metadoloji, Makalenin yazımı, Araştırma-İnceleme, Danışman, **Ammar Hamdan Dheyabi:** Araştırma, Makalenin yazımı-İnceleme, **Ahmet Furkan Kayış:** Metadoloji, Araştırma, Makalenin yazımı-İnceleme, **Özcan Yalçınkaya:** Metadoloji, Makalenin yazımı-İnceleme ve Düzenleme, **Abjar İbrahim Rashid Hafed:** Makalenin yazımı-İnceleme ve Düzenleme

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar arasında çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR

- [1] Gao, X. D., Li, X. M., Yu, W. D. (2004). Preparation, structure and ultraviolet photoluminescence of ZnO films by a novel chemical method. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(10), 3830-3834.
- [2] Vu, D. V., Le, D. H., Nguyen, T. T., Van Duong, T., Ngo, Q. D., Trinh, T. Q. (2019). Study on material properties of Sn-and Cu-doped ZnO thin films as n-and p-type thermoelectric materials based on wet solution synthesis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 6544-6551.
- [3] Zheng, J. H., Jiang, Q., Lian, J. S. (2011). Synthesis and optical properties of flower-like ZnO nanorods by thermal evaporation method. *Applied Surface Science*, 257(11), 5083-5087.
- [4] Bougrine, A., El Hichou, A., Addou, M., Ebothé, J., Kachouane, A. ve Troyon, M., (2003). *Materials Chemistry and Physics*, 80: 438-445.
- [5] Bougrine, A., El Hichou, A., Addou, M., Ebothé, J., Kachouane, A., Troyon, M. (2003). Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 80(2), 438-445.
- [6] Chen, J., Wu, J., Lei, W., Song, J. L., Deng, W. Q., Sun, X. W. (2010). Co-sensitized quantum dot solar cell based on ZnO nanowire. *Applied Surface Science*, 256(24), 7438-7441.
- [7] Abdulrahman, A. F., Abd-Alghafour, N. M., Ahmed, S. M. (2021). Optimization and characterization of SILAR synthesized ZnO nanorods for UV photodetector sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*
- [8] Zheng, J. H., Jiang, Q., Lian, J. S. (2011). Synthesis and optical properties of flower-like ZnO nanorods by thermal evaporation method. *Applied Surface Science*, 257(11), 5083-5087.
- [9] Liu, X., Zhao, C., Zheng, B., Guo, Q., Duan, X., Wulamu, A., Zhang, D. (2021). Wearable devices for gait analysis in intelligent healthcare. *Frontiers in Computer Science*, 3, 661676.
- [10] Dhawankar, S. H., Suryavanshi, B. M. (2016). Characterization of cadmium sulphide (CdS) thin film deposited by spray pyrolysis technique. *International Journal of Physical Sciences*, 4(2), 58-61.

- [11] Shkir, M., Khan, M. T., Khan, A., Alkallas, F. H., Trabelsi, A. B. G., Khan, F. S., AlFaify, S. (2024). Noticeable influence of V-dopant on optoelectronic properties of ZnO films prepared by SILAR technique. *Results in Physics*, 60, 107680.
- [12] Jellal, I., Daoudi, O., Nouneh, K., Boutamart, M., Briche, S., Fahoume, M., Naja, J. (2023). Comparative study on the properties of Al-and Ni-doped ZnO nanostructured thin films grown by SILAR technique: Application to solar photocatalysis. *Optical and Quantum Electronics*, 55(7), 620.
- [13] Sales Amalraj, A., Christina Joycee, S., Joseph Lourdu Rajah, A. (2020). Influence of Ni dopant on surface morphology of nanostructured ZnO thin films grown by SILAR method. *Materials Research Innovations*, 24(6), 341-348.
- [14] Benaicha, I., Ait-Alla, Y., Mhalla, J., Bakkali, R., Daoudi, O., Jelall, I., Qachaou, A. (2024). SILAR-engineered ZnO thin films: exploring the impact of Ni, Co, and Fe dopants on structural, optical, and electronic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(13), 919.